МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ, КАДМИЯ, ЦИНКА, СВИНЦА, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2002 г.

gost.e-ecolog.ru

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для определения валового содержания металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца и никеля в различных по составу почвах, а также в донных отложениях и осадках сточных вод, содержащих различное количество органического вещества, методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Диапазон определяемых концентраций металлов приведен в таблице 1.

В том случае, если содержание металлов превышает верхнюю границу, указанную в таблице 1, допускается разбавление полученного после разложения образцов раствора.

Мешающее влияния различных факторов на определение валового содержания металлов и способы его устранения изложены в разделе 9.

Таблица 1

Диапазоны определяемых содержаний

Наименование металла	Содержание определяемых компонентов, мг/кг
Медь	20 - 500
Кадмий	5 - 100
Цинк	20 - 500
Свинец	100 - 500
Никель	50 - 500
Марганец	200 - 2000

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод заключается в окислительном обжиге проб с последующим разложением остатка смесью кислот. Количественное определение тяжелых металлов проводят методом атомно-абсорбционной спектрометрии в стандартных для каждого элемента условиях.

Из-за сложности и многокомпонентности состава проб и высокого содержания в осадках кальция, магния, железа, а также различных органических соединений, обязательной процедурой перед кислотным разложением пробы является прокаливание пробы в муфельной печи при температуре 400-450°С в течение двух часов. Повышение температуры обжига выше 450°С нежелательно из-за возможных потерь свинца. Последующее кислотное разложение проводят смесью концентрированных кислот $HF-HNO_3$, HF-HCl, $HClO_4$-HF, HNO_3-HCl в зависимости от состава проб.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Значения характеристики относительной погрешности измерений и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Характеристика погрешности (границы, в которых находится погрешность), ± δ, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратичное отклонение случайной составл. погрешности), σ (δ), %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы, в которых находится систематическая составляющая погрешности), $\pm\delta_c$, %
Медь			
от 20 до 100 вкл.	30	13	15
св. 100 до 500 вкл.	20	9	10
Кадмий			
от 5 до 10 вкл.	34	15	17
св. 10 до 100 вкл.	25	11	12
Цинк			
от 20 до 100 вкл.	31	14	15
св. 100 до 500 вкл.	23	10	12
Свинец			
от 100 до 500 вкл.	25	11	12
Никель			
от 50 до 100 вкл.	27	12	14
св. 100 до 500 вкл.	23	10	12
Марганец			
От 200 до 500 вкл.	25	11	12
св.500 до 2000 вкл.	20	9	10

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

Спектрофотометр атомно-абсорбционный (ААС)	
Весы лабораторные, квадрантные ВЛКТ-500	ГОСТ 24104–2001
Пипетки мерные с одной отметкой вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 $см^3$, класс точности 2	ГОСТ 29169–91
Колбы мерные вместимостью 100, 500, 1000 $см^3$, класс точности 2	ГОСТ 1770–74
Цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$, класс точности 2	ГОСТ 1770–74
Пипетки мерные градуированные вместимостью 2 $см^3$	ГОСТ 29227–91
Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов свинца, никеля, марганца, меди, цинка, кадмия с массовой концентраций 1 $мг/см^3$	

3.2. Вспомогательные устройства и оборудование

Лампы с полым катодом или безэлектродные разрядные лампы на металлы	
Чашки из стеклоуглерода или	
Чашки платиновые	ГОСТ 6563–75
Воздух, сжатый до давления не менее 300 кПа (3 атм.)	ГОСТ 17433–80
Газы сжатые и сжиженные в баллонах:	
Ацетилен	ГОСТ 5457–75
Пропановоздушная смесь	
Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" диаметром 13–15 см	ТУ 6–09–1678–86
Ступка, чашки и пестик фарфоровые	ГОСТ 9147–80
Сита почвенные с размером ячеек 1 мм	ГОСТ 6613–86
Банки из стекла или полиэтилена с широким горлом и притертыми или винтовыми крышками вместимостью 1000 $см^3$	
Эксикатор	ГОСТ 23932–90
Плитка электрическая лабораторная с регулятором нагрева и закрытой спиралью	ГОСТ 14919–83
Муфельная печь любого типа, позволяющая получать и	

поддерживать температуру нагрева до 500°С

3.3. Реактивы и материалы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709–72
Кислота азотная	ГОСТ 4461–77
Кислота хлористоводородная (соляная)	ГОСТ 3118–77
Кислота фтористоводородная	ГОСТ 10484–78
Кислота хлорная, 57 %-ный раствор	ТУ 6–09–2878–73

Все реактивы должны быть квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Примечания. **1.** Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

2. Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

• При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

• Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ12.1.019-79.

• Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

• Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе со спектрофотометром в соответствии с инструкциями, прилагаемым к прибору. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Измерения по методике должен выполнять специалист, прошедший соответствующий курс подготовки по работе на приборе. Пробоподготовку может осуществлять лаборант или техник, имеющий опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.

- Температура окружающего воздуха (20 ± 5)° С.
- Атмосферное давление (97,3-104,6) кПа.
- Относительная влажность воздуха до 80 % при температуре 25°С.
- Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.
- Напряжение в сети (220 ± 10) В.

7. ОТБОР ПРОБ

7.1. Пробы почвы отбираются в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

7.2. Осадки сточных вод, донные отложения отбирают методом точечных проб послойно с глубины (0-50) см, (5-20) см и от 20 см до 1м массой не более 200 г каждая. Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка, типичного для сооружений. Отбирают точечные пробы осадков с иловых площадок в зависимости от физических параметров, т. е. ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником. Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг. Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкций:

-осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса;

-иловую жидкость отбирают зачерпыванием из распределительной чаши.

Точечные пробы осадков отбирают с интервалом 10 минут в количестве 3-4, объемом не менее 500 $см^3$ каждая, сливают в ведро, перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу объемом 0,5-2 $дм^3$.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе приводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и устанавливают аналитические параметры, значения которых приведены в таблице 3.

Таблица 3

Наименование компонента	Аналитическая линия, нм	Пламя, характеристика концентрации, мкг/см^3	Спектральная ширина щели, мм	Верхний предел линейной зависимости градуировочного графика, мкг/см^3
Медь	324,8	Воздух-пропан 0,05	0,1-0,5	10
Кадмий	228,8	Воздух-пропан 0,05	0,1-0,5	5
Цинк	213,8	Воздух-пропан 0,05	0,1-0,5	5
Свинец	283,3	Воздух-пропан 0,05	≤ 0,2	30
Никель	232,0	Воздух-ацетилен 0,5	≤ 0,2	10
Марганец	279,5	Воздух-ацетилен 0,05	≤ 0,2	10

8.2. Приготовление градуировочных растворов ионов металлов

8.2.1. Приготовление 0,5 М хлористоводородной кислоты

48 см^3 концентрированной хлористоводородной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.2. Приготовление градуировочных растворов А с содержанием ионов металлов 100 мкг/см^3

Растворы готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см^3.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 ГСО и доводят объем в колбе до метки раствором 0,5 М хлористоводородной кислоты.

Раствор устойчив при хранении в течение месяца.

8.2.3. Приготовление градуировочных растворов В с содержанием ионов металлов 10 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 градуировочного раствора А и доводят объем в колбе до метки раствором 0,5 М хлористоводородной кислоты.

Раствор устойчив при хранении в течение 10 дней.

8.2.4. Приготовление рабочих градуировочных растворов ионов металлов

Градуировочные растворы для построения и проверки градуировочного графика готовят в день проведения анализа в мерных колбах вместимостью 50 см^3 в соответствии с таблицей 4. После введения в колбу раствора металла доводят объем растворов в колбах до метки раствором 0,5 М хлористоводородной кислоты.

Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов

№ п/п	Массовая концентрация металлов в градуировочных растворах, мкг/см^3	Аликвотная часть раствора, см^3, помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см^3
1	5,0	2,5 градуировочного раствора А
2	2,0	1,0 градуировочного раствора А
3	1,0	5,0 градуировочного раствора В
4	0,5	2,5 градуировочного раствора В
5	0,2	1,0 градуировочного раствора В

8.3. Градуировка прибора

Градуировку прибора проводят по серии градуировочных растворов.

Устанавливают начало отсчета «0», вводя в пламя раствор 0,5 М раствор хлористоводородной кислоты.

Для построения градуировочного графика на соответствующий элемент измеряют абсорбцию растворов металла в порядке возрастания концентраций определяемых компонентов. Измерения повторяют дважды. После каждого измерения распыляют воду в течение 5 секунд.

По результатам измерений строят график зависимости средней величины атомного поглощения этого элемента от его массовой концентрации в растворе.

8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Образцами для контроля стабильности градуировочной характеристики являются градуировочные растворы.

Выбираются образцы с концентрацией соответствующего элемента вблизи рабочего диапазона измерений. Образец анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого образца для контроля выполняется следующее условие:

$$[\,|Хме-Хк| \,/\, Хк\,] * 100 \le 0{,}01 * Кгр * Хк\,, \qquad (1)$$

где Хк - расчетное значение массовой концентрации металла в образце для контроля, мкг/см^3;

Хме - измеренное значение массовой концентрации элемента в этом же образце для контроля, мкг/см^3;

Кгр - норматив оперативного контроля градуировочной характеристики (Кгр = 15%).

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется через каждые 10 анализируемых проб, при этом анализируют 1-2 градуировочных раствора (см. п.8.2.4). В случае невыполнения условия стабильности градуировочной характеристики только для одного образца, необходимо повторно выполнить его измерение с целью исключения результата с грубой погрешностью.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности (неточно приготовленные градуировочные растворы, несоблюдение условий табл. 3 и др.) и повторяют контроль по данному элементу с использованием других образцов для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности строят новый градуировочный график в соответствии с п. 8.3.

При смене реактивов, длительном перерыве в работе прибора осуществляется повторная градуировка прибора по всем элементам.

8.5. Подготовка проб к анализу

8.5.1. Пробы доводят до воздушно-сухого состояния в зависимости от содержания влаги, разложив на слое бумаги на лабораторном столе.

8.5.2. После тщательного перемешивания пробу распределяют равномерным слоем (1 см) и отбирают методом квартования необходимое для анализа количество образца. Затем измельчают в фарфоровой ступке, хранят в коробках или пакетах.

8.5.3. Навеску 0,1-0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов) помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при t = (400-450)°С в течение двух часов.

Разложение фтористоводородной кислотой применяют при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты. Остаток после прокаливания, помещенный в чашку из стеклоуглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают 10-20 $см^3$ хлористоводородной кислоты (ρ = 1,19) и нагревают до разложения силикатной части и затем до влажных солей. Ещё раз добавляют 5 $см^3$ хлористоводородной кислоты для переведения всех солей в хлориды и выпаривают досуха. К остатку приливают 20 $см^3$ 0,5 М хлористоводородной кислоты и нагревают до растворения остатка. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доливают до метки 0,5 М HCl.

Разложение смесью хлористоводородой, фтористоводородной, хлорной и азотной кислот применяют для анализа проб, содержащих остатки органического вещества. Для этого навеску 0,1-0,5 г помещают в чашку из стеклоуглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают смесью азотной и фтористоводородной кислот (10÷20 $см^3$) и выпаривают до влажных солей. Если образец разложился не полностью, добавляют ещё 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха до полного её удаления. К сухому остатку добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты, нагревают осторожно до растворения солей и переводят раствор с осадком в стаканчик на 50 $см^3$, смывая стенки чашки дистиллированной водой. Стаканчик

ставят на плитку и упаривают раствор до 5 см^3. Добавляют 10 см^3 концентрированной азотной кислоты, 3 см^3 хлорной кислоты и выпаривают до паров хлорной кислоты. Далее продолжают более сильное нагревание для полного сжигания органических веществ. Если растворы остаются темными, в дымящую хлорную кислоту добавляют по каплям, очень осторожно, концентрированную азотную кислоту, предварительно сняв чашки с плитки. Хлорная кислота обладает сильными окислительными свойствами и смесь азотной и хлорной кислот при нагревании до паров хлорной кислоты быстро разрушает все органические вещества. После полного разложения образца (раствор должен быть бесцветным или слабо желтым) раствор выпаривают досуха, добавляют 3 см^3 концентрированной хлористоводородной кислоты и выпаривают до влажных солей. Влажный остаток растворяют в 10 см^3 0,5 М хлористоводородной кислоты и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки 0,5 М HCl и перемешивают.

8.5.4. Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески той же массы, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки (п.8.5.5) и высушивают при t = (105±5)°С в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{возд.сух.} - P_{сух.}}{P_{возд.сух.}} * 100 , \qquad (2)$$

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

$P_{возд. сух.}$ – масса воздушно-сухой навески, г;

$P_{сух.}$ – масса абсолютно сухой навески, г.

При выполнении условия: $|g_{max} - g_{min}| \leq 12\%$ вычисляют $g_{ср.}$:

$$g_{ср.} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \qquad (3)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср.}} , \qquad (4)$$

где $g_{ср.}$- содержание гигроскопической влаги, %.

Точная масса навески абсолютно сухой пробы почвы (г) рассчитывается по формуле:

$$m_{абс.сух.} = m_{возд.сух.} * K, \qquad (5)$$

где К – коэффициент пересчета.

8.5.5. Подготовка фарфоровых чашек.

Пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при t = (105±2)°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

9. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

При измерении атомной абсорбции тяжёлых металлов могут возникать некоторые спектральные, химические и физические помехи.

Спектральные помехи обусловлены близким расположением спектральных линий других металлов и радикалов. Например, на резонансную линию свинца 283,3 нм может накладываться абсорбционная линия радикала (-ОН). Во избежание ошибки при определении свинца применяют узкую щель монохроматора < 0,2 мм. Спектральные помехи могут возникать также из-за неселективного поглощения. Наибольшую опасность неселективное поглощение представляет при определении низких содержаний элементов в растворах с высокой концентрацией солей (навеска 0,5 г в 50 $см^3$ раствора) и при расширении щели спектрофотометра в 5-10 раз. Наиболее значительные неселективные помехи могут наблюдаться в присутствии больших содержаний железа, кальция, натрия (более 3 $мг/см^3$). Для учета неселективного поглощения применяют дейтериевую лампу. Увеличение концентраций солей Mg, Fe, Ca, Al до 4-5 $мг/см^3$ приводит к значительному снижению величин и чувствительности аналитического сигнала. С ростом концентрации солей в растворе уменьшается степень атомизации из-за неполного испарения капель и частиц аэрозоля, а также из-за образования труднолетучих и термостойких соединений металлов с Al, Ca, Si.

Так, химические помехи, обусловленные образованием в пламени трудно диссоциируемых соединений, могут наблюдаться при определении марганца в присутствии SiO_2 (> 40 $мкг/см^3$) из-за образования силиката марганца. Абсорбция марганца снижается также с ростом концентрации солей K, Na, Mg, Fe, Ca, Al.

При определении никеля наблюдаются химические помехи в присутствии более 3 мг/см^3 Fe_2O_3. В этом случае необходимо уравнивать содержание железа в стандартных и анализируемых растворах.

Физические помехи возникают вследствие различия физических свойств анализируемых и стандартных растворов; они зависят от разницы в концентрации солей и кислот. Поэтому содержание основных компонентов в растворах, а также концентрация кислоты при атомно-абсорбционном определении должны быть примерно одинаковы. Влияние состава раствора на результат определения никеля, меди, цинка возрастает, когда концентрация одного из элементов – Al, Ca, Mg в растворе больше 3 мг/см^3.

На атомную абсорбцию свинца влияние проявляется уже начиная с концентрации 2 мг/см^3 одного из макрокомпонентов, с ростом концентрации которых усиливается флуктуация фона, а в присутствии кальция к аналитическому сигналу атомного поглощения свинца добавляется постоянная составляющая. Поэтому градуировочные графики для свинца при измерении атомного поглощения по линии 283,3 нм смещаются вверх. Если учесть эту добавку фона, зависящую от концентрации кальция в растворе, то и графики проходят через начало координат и их наклон уменьшается с ростом концентрации кальция.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Соответствующую определяемому металлу лампу прогревают 15-20 минут.

Устанавливают монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

Выбирают целесообразную ширину спектральной щели (таблица 3).

Устанавливают согласно инструкции к прибору соотношение газа и подачу воздуха для поддержания горения газа, поджигают пламя.

Ставят на распыление дистиллированную воду.

Устанавливают нулевую линию по дистиллированной воде.

10.2. Распыляют в пламя градуировочные растворы, затем пробы, и регистрируют значения атомно-абсорбционных сигналов анализируемых проб.

В растворе, полученном после разложения образцов, измеряют величину поглощения резонансного излучения атомами определяемого элемента. При высоком содержании определяемого компонента раствор разбавляют 0,5 М хлористоводородной кислотой настолько, чтобы величина атомной абсорбции находилась в прямолинейной зависимости от концентрации определяемого элемента.

10.3. При анализе проб неизвестного состава применяют метод добавок. Этот метод исключает возможные ошибки, вызванные различием валового состава растворов проб и стандартных растворов, так как в качестве последних используются растворы проб с добавкой определяемого элемента.

Берут три одинаковые аликвотные части анализируемого раствора. К одной из них добавляют стандартный раствор с содержанием определяемого элемента, близким к предполагаемому содержанию в анализируемом растворе, в другой – стандартный раствор с содержанием определяемого элемента в два раза превышающим предполагаемое содержание в анализируемом растворе. Объем третьей аликвотной части уравнивают с объемом двух первых, добавляя 0,5 М хлористоводородную кислоту. Если объемы не уравнивают, то это необходимо учитывать при расчете.

Величина абсорбции должна находиться на прямолинейном участке графика. Необходимо учитывать неселективные помехи (см. п.9).

Содержание определяемого элемента в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C(1) = \frac{C_1 * A_o}{A_1 - A_o}, \qquad C(2) = \frac{C_2 * A_o}{A_2 - A_o}, \qquad (6)$$

где C – концентрация элемента в растворе без добавки, мкг/см^3;

C_1, C_2 – концентрация элемента в добавляемых стандартных растворах, мкг/см^3;

A_o – величина абсорбционного сигнала для раствора без добавки;

A_1, A_2 – величина абсорбционных сигналов для растворов с добавкой.

Результаты, полученные по двум растворам с разными добавками, усредняют. Данный метод расчета применим, если имеется прямая зависимость между концентрацией элемента в растворе и величиной атомного поглощения.

Содержание металлов в мг/кг рассчитывают по формуле (7).

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание анализируемых металлов в пробе в мг/кг (X) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Xp * V}{m_1}, \qquad (7)$$

где Xp - массовая концентрация металла в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

m_1 - масса навески в пересчете на абсолютно-сухое вещество, г;

V - объем анализируемой пробы, см^3.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации в мг/кг X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое:

$$\overline{X} = (X_1 + X_2)/2 \qquad (8)$$

Два результата не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 * d_{отн} * \overline{X}$$

Значения величины $d_{отн}$,% приведены в табл. 5.

При превышении норматива $d_{отн}$ анализ повторяют, используя резервную пробу. При повторном превышении указанного норматива d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/кг}, \quad P=0{,}95,$$

где: $\overline{X}$ - концентрация металла в пробе, мг/кг;

Δ - погрешность определения массовой концентрации металла, мг/кг.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \overline{X} * \delta * 0{,}01, \qquad (9)$$

где δ,% – доверительные границы погрешности определения элементов, представленные в таблице 2.

13. ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля воспроизводимости являются реальные пробы почв, донных отложений, осадков очистных сооружений. Для анализа берут удвоенное количество аналитической пробы, делят на две равные части и анализируют в полном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения измерений.

Расхождение между полученными результатами измерения $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ не должно превышать величины норматива оперативного контроля воспроизводимости $D_{отн}$.

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 * D_{отн} * \overline{\overline{X}},$$

где $\overline{X}_1$ – результат анализа рабочей пробы, мг/кг;

$\overline{X}_2$ – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/кг;

$D_{отн}$ –допускаемые расхождения между результатами анализа (приведены в табл. 3).

Выбор значения $D_{отн}$ проводят по значениям:

$$\overline{\overline{X}} = (\overline{X}_1 + \overline{X}_1)/2,$$

где $\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, мг/дм^3.

Значения величины $D_{отн}$, % приведены в таблице 5.

Оперативный контроль воспроизводимости производится в каждой партии проб.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива $D_{отн}$ выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

13.2. Оперативный контроль погрешности с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля являются стандартные образцы состава почвы. С каждой партией проб анализируют два - три стандартных образца почвы. Образцы выбирают таким образом, чтобы по содержанию определяемых элементов они охватывали весь диапазон концентраций данной партии проб.

Полученный результат анализа $\overline{X}$ не должен отличаться от аттестованного значения массовой доли элемента в стандартном образце на величину норматива оперативного контроля погрешности К.

$$|\overline{X} - C| \le 0{,}01 * K_{отн} * C,$$

где $\overline{X}$ - результат измерения содержания элемента в стандартном образце, мг/кг;

С - аттестованное значение содержания элемента в стандартном образце, мг/кг.

Значения величины $K_{отн}$ приведены в таблице 5.

При превышении норматива контрольное определение повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3. Оперативный контроль погрешности с использованием метода добавок

Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы почв, донных отложений, осадков очистных сооружений. Анализ выполняет один аналитик в максимально стабильных условиях (с использованием одного набора мерной посуды, растворов реактивов и т. д).

Отбирают вдвое большее количество аналитической пробы, чем это необходимо для выполнения анализа. Первую половину (2 навески) анализируют в точном соответствии с прописью МВИ и получают результат исходной рабочей пробы (Х). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с п.8.5.3 методики и в раствор, полученный после разложения образцов, делают добавку одного или нескольких определяемых металлов (С) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х'). В качестве добавки ис-

пользуют ГСО или аттестованные смеси, приготовленные на основе ГСО. Величина добавки должна составлять 50-150% от содержания металла в исходной пробе.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|X'-X-C| \le K_Д,$$

где X' - результат анализа рабочей пробы с добавкой, мг/кг;
X - результат анализа рабочей пробы, мг/кг;
C - величина добавки анализируемого компонента, мг/кг;
$K_Д$ - норматив оперативного контроля погрешности.

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой - X', пробы - X и величиной добавки - C) во всем диапазоне определяемых содержаний рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (P=0,90)

$$K_Д = 0,84\sqrt{(\Delta_X)^2+(\Delta_{X'})^2}, \text{ мг/кг,} \qquad (10)$$

- при проведении внешнего контроля (P=0,95)

$$K_Д = \sqrt{(\Delta_X)^2+(\Delta_{X'})^2}, \text{ мг/кг,} \qquad (11)$$

где Δ_X и $\Delta_{X'}$ (мг/кг) – значения характеристики погрешности, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в пробе, пробе с добавкой соответственно.

$\Delta_X = 0,01 \cdot \delta_X \cdot X$ (X – массовая концентрация определяемого компонента в пробе);

$\Delta_{X'} = 0,01 \cdot \delta_{X'} \cdot X'$ (X' – массовая концентрация определяемого компонента в пробе с добавкой).

Значения δ_X ($\delta_{X'}$) приведены в таблице 2.

Таблица 5

Значение нормативов оперативного контроля воспроизводимости сходимости, и погрешности (с применением образцов)

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{отн.}$, % (для двух результатов измерений,m=2) (P=0,95)	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{отн.}$, % (для двух результатов параллельных определений, n=2) (P=0,95)	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, $K_{отн.}$, % (P=0,95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, $K_{отн.}$,% (P=0,90)
Медь				
от 20 до 100 вкл.	36	30	30	25
св. 100 до 500 вкл.	25	21	20	17
Кадмий				
от 5 до 10 вкл.	42	35	34	29
св. 10 до 100 вкл.	30	25	25	21
Цинк				
от 20 до 100 вкл.	39	33	31	26
св. 100 до 500 вкл.	28	23	23	19
Свинец				
от 100 до 500 вкл.	30	25	25	21
Никель				
от 50 до 100 вкл.	33	28	27	23
св. 100 до 500 вкл.	28	23	23	19
Марганец				
От 200 до 500 вкл.	30	25	25	21
св.500 до 2000 вкл.	25	21	20	17

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ-ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4
Факс: (3432) 55-20-39
Телефон: (3432) 55-26-18
E-mail:DOBROV@ilamis.uplik.ru

THE URALS SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF METROLOGY-STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

4, Krasnoarmeyskaya st., Ekaterinburg, 620219 RUSSIA
Fax: (3432) 55-20-39
Phone: (3432) 55-26-18
E-mail:DOBROV@ilamis.uplik.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.03.01.045 / 2002
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля и марганца в почвах, донных отложениях и осадках сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва)*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:
1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности измерений и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Характеристика погрешности (границы, в которых находится погрешность), $\pm\delta$, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), $\sigma(\delta)$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы, в которых находится систематическая составляющая погрешности), $\pm\delta_c$, %
Медь			
от 20 до 100 вкл.	30	13	15
св. 100 до 500 вкл.	20	9	10
Кадмий			
от 5 до 10 вкл.	34	15	17
св. 10 до 100 вкл.	25	11	12
Цинк			
от 20 до 100 вкл.	31	14	15
св. 100 до 500 вкл.	23	10	12
Свинец			
от 100 до 500 вкл.	25	11	12
Никель			
от 50 до 100 вкл.	27	12	14
св. 100 до 500 вкл.	23	10	12
Марганец			
от 200 до 500 вкл.	25	11	12
св. 500 до 2000 вкл.	20	9	10

2 Значения нормативов контроля

2.1 Относительные значения нормативов оперативного контроля воспроизводимости, сходимости, погрешности (с применением образцов)

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{отн.}$, % (для двух результатов измерений, n=2) (P=0 95)	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{отн.}$, % (для двух результатов параллельных определений, n=2) (P=0 95)	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, $K_{отн.}$, % (P=0.95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, $K_{отн.}$, % (P=0.90)
Медь				
от 20 до 100 вкл	36	30	30	25
св 100 до 500 вкл	25	21	20	17
Кадмий				
от 5 до 10 вкл.	42	35	34	29
св. 10 до 100 вкл.	30	25	25	21
Цинк				
от 20 до 100 вкл.	39	33	31	26
св 100 до 500 вкл.	28	23	23	19
Свинец				
от 100 до 500 вкл	30	25	25	21
Никель				
от 50 до 100 вкл.	33	28	27	23
св. 100 до 500 вкл.	28	23	23	19
Марганец				
от 200 до 500 вкл.	30	25	25	21
св 500 до 2000 вкл.	25	21	20	17

2.2 Значения норматива оперативного контроля стабильности градуировочной характеристики при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Норматив оперативного контроля градуировочной характеристики, $K_{гр.отн.}$, %
от 0.2 до 5.0 вкл.	15

2 3 Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой - X', пробы - X и величиной добавки - C) рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (P = 0.90)

$$K_д = 0\,84 \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/кг};$$

- при проведении внешнего контроля (P = 0 95)

$$K_д = \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/кг},$$

где Δ_x, $\Delta_{x'}$ (мг/кг) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в пробе-пробе с добавкой, соответственно.

$\Delta_x = 0\,01\,\delta_x\,X$ (X - массовая концентрация определяемого компонента в пробе);

$\Delta_{x'} = 0.01\,\delta_{x'}\,X'$ (X'- массовая концентрация определяемого компонента в пробе с добавкой).

Значения δ_x ($\delta_{x'}$) приведены в разделе 1.

3 Дата выдачи свидетельства 10.04.2002 г.

Срок действия до 10.04.2007 г.

научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru